

PUB-NO: EP000098518A2

DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 98518 A2

TITLE: Porous corrosion-resistant
separators consisting of
metallic screens coated by ceramic
oxides.

PUBN-DATE: January 18, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

WENDT, HARTMUT PROF DR

HOFMANN, HANS DR

COUNTRY

N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HOECHST AG

COUNTRY

DE

APPL-NO: EP83106334

APPL-DATE: June 29, 1983

PRIORITY-DATA: DE03224556A (July 1, 1982)

INT-CL (IPC): C25B013/04, B01D039/20 , B01D039/10

EUR-CL (EPC): B01D013/04 ; C25B013/04, C25C007/04 ,
B01D039/20 , B01D039/20

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O>1. Porous, corrosion-proof,
non-conductive
partitions consisting of metal nets coated with oxide
ceramics, wherein the
oxide ceramics layer contains metal particles in amounts of
from 15 to 75
weight %, relative to the weight of the oxide ceramics.

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 098 518
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 83106334.2

⑤① Int. Cl.³: **C 25 B 13/04, B 01 D 39/20,**
B 01 D 39/10

⑳ Anmeldetag: 29.06.83

③① Priorität: 01.07.82 DE 3224556

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.01.84
Patentblatt 84/3

⑦② Erfinder: **Wendt, Hartmut, Prof., Dr.,**
Forsthausstrasse 33, D-6110 Dieburg (DE)
Erfinder: **Hofmann, Hans, Dr., Brentanostrasse 4,**
D-6052 Mühlheim (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT LU NL**

⑤④ **Poröse, korrosionsstabile Zwischenwände aus mit Oxidkeramik beschichteten Metallnetzen.**

⑤⑦ Bei den Zwischenwänden, die aus mit Oxidkeramik beschichteten Metallnetzen bestehen, enthält die Schicht aus Oxidkeramik Metallteilchen in Mengen von 15-75 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Oxidkeramik.

EP 0 098 518 A2

ACTORUM AG

Poröse, korrosionsstabile Zwischenwände aus mit Oxid-
keramik beschichteten Metallnetzen

Die Erfindung betrifft poröse, korrosionsstabile, elek-
trischen Strom nicht leitende Zwischenwände, die aus mit
Oxidkeramik beschichteten Metallnetzen bestehen, die
insbesondere als Diaphragmen und Filter zum Betrieb von
5 Elektrolysen sowie zur Stofftrennung - und - filtration
in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen, geeignet
sind.

Korrosionsstabile Diaphragmen und Filter aus mit Oxid-
keramik beschichteten Metallnetzen sind aus

Chemie
Ing. Technik 52 (1980) Nr. 5, Seiten 438 bis 439 bekannt.
Die Oxidkeramik besteht aus Mischoxiden von zweiwertigen
Metallen der Erdalkalien und Übergangsmetallen sowie
15 Metallen der 4. und 5. Nebengruppe des Periodensystems.
Nachteilig bei diesen Diaphragmen und Filter ist das
schlechte Haften der Oxidkeramik auf dem Metallnetz. Ist
die Keramikschicht beschädigt, bröckelt sie leicht
vom Metallnetz ab.

20 Es stellte sich demnach die Aufgabe, Metallnetz unterstützte
Diaphragmen und Filter zu schaffen, die einen innigen
Verbund zwischen Keramik und Metallnetz und damit ver-
besserte mechanische Stabilität aufweisen.

25 Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Schicht aus
Oxidkeramik Metallteilchen in Mengen von 15- 75 Gew.-%
bezogen auf das Gewicht der Oxidkeramik enthält. Der
mittlere Porendurchmesser der Oxidkeramik kann 5 - 50 µm
30 betragen. Die Oxidkeramik kann Mischoxide bestehend aus
Oxiden der Erdalkalimetalle und amphoterer Oxide der
Metalle der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Perioden-
systems enthalten. Die Mischoxide bestehen vorzugsweise
aus Erdalkalititanat. Die Metallteilchen können aus

Metallen der 4. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems bestehen.

5 Unter dem Ausdruck Mischoxid werden hier Gemische mehrerer Oxide sowie Verbindungen aus mehreren Oxiden z.B. Doppeloxyde oder Tripeloxide verstanden.

10 Für die oxidkeramische Komponente der Keramik eignen sich insbesondere Verbindungen einerseits von Oxiden des Calciums, Strontiums, Bariums und andererseits von amphoteren Oxiden des Titans, Zirkons, Hafniums, Niobs, Tantals, Molybdäns und/oder Wolframs. Als metallische Komponente der Keramik sowie für das Metallnetz eignen sich insbesondere Nickel, Titan oder Zirkon.

15 Für die Herstellung der porösen Zwischenwände wird eine Vormischung aus für die Keramik nötigen Metalloxiden und Metallteilchen auf ein Metallnetz aufgetragen. Statt der reinen Metallteilchen kann auch das entsprechende Oxid
20 verwendet werden, vorausgesetzt, es läßt sich unter den Herstellungsbedingungen für die Zwischenwände zu Metall reduzieren. Um den gewünschten Porendurchmesser zu erzielen, können die Komponenten für die Vormischung, d.h. die Oxide und Metalle gemeinsam oder getrennt gemahlen
25 und in gesiebten Fraktionen zusammengestellt werden. Die Vormischung kann als binderhaltige Paste auf das Metallnetz aufgemalt, aufgedruckt oder in anderer geeigneter Weise mit dem gewünschten Beschichtungsgewicht aufgebracht werden. Anschließend wird der Binder ausgeheizt und die
30 Zwischenwände bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der metallischen Komponente unter reduzierender oder inerter Atmosphäre (CO , H_2 oder N_2) gesintert.

Beispiel 1

Eine Mischung enthaltend 50 Gew.-% Nickelpulver und 50 Gew.-% Nickeltitanat mit einer mittleren Korngröße von 5 μm wurde bei 1100°C 4 Stunden lang gesintert. Der so gesinterte

- 5 Scherben wurde zerkleinert und in einer Kugelmühle gemahlen. Das Mahlgut wurde durch Sieben in verschiedene Fraktionen getrennt, und zwar in Fraktionen mit Korngrößen $\leq 5 \mu\text{m}$, $\leq 20 \mu\text{m}$ und $\leq 50 \mu\text{m}$. Aus diesen drei Fraktionen wurden die folgenden Mischungen für die Proben a), b), c) hergestellt:

10

Korngröße: $\leq 5 \mu\text{m}$	a) 100 Gew.-%	b) 60 Gew.-%	c) 50 Gew.-%
$\leq 20 \mu\text{m}$	-	40 Gew.-%	30 Gew.-%
$\leq 50 \mu\text{m}$	-	-	20 Gew.-%

- 15 Aus der Probe a) wurde durch Mischen mit einer 5 Gew.-% Carboxymethylcellulose enthaltenden Lösung eine druckfähige Paste hergestellt und damit nach dem Siebdruckverfahren ein Nickelnetz mit 0,34 mm Maschenweite und 0,25 mm Drahtstärke beidseitig in je drei Arbeitsgängen bedruckt.

20

Die "grüne" Zwischenwand wurde getrocknet und nach thermischem Zersetzen des organischen Binders bei 1100°C für 45 Minuten unter einer H_2/N_2 Atmosphäre, bei der das Verhältnis H_2/N_2 gleich 30:70 war, in einem Kammerofen gesintert. Aus den Proben b) und c) wurde durch Mischen mit einem Gemisch aus 80 Gew.-% Leinöl und 20 Gew.-% Butanol jeweils eine Paste hergestellt, die jeweils auf ein Nickelnetz wie bei Probe a) verwendet, aufgemalt wurde. Die "grünen" Zwischenwände wurden getrocknet und nach thermischem Zersetzen des Binders in einem Kammerofen gesintert, und zwar Probe b) zwei Stunden bei 1100°C unter H_2/N_2 Atmosphäre, bei der das Verhältnis $\text{H}_2:\text{N}_2$ gleich 40:60 war und Probe c) zwei Stunden bei 1200°C unter H_2/N_2 Atmosphäre, bei der das Verhältnis $\text{H}_2:\text{N}_2$ gleich 50:50 war.

35

Der Flächenwiderstand der so hergestellten Zwischenwände beträgt bei 25°C in 50 gew.-%iger KOH ca. 400 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$; die

dynamische Durchlässigkeit ca. $0,5 \text{ cm}^3 \text{ poise/bar cm}^2$. Die Zwischenwände sind kurzschlußsicher bei Anlegen einer Spannung von 120 Volt.

5 Beispiel 2

- Eine Mischung aus 35 Gew.-% Nickeloxid und 65 Gew.-% Bariumtitanat wurde wie in Beispiel 1 gesintert, zerkleinert, gemahlen und gesichtet. Die Pulvermischung, deren maximale Korngröße $\leq 50 \text{ }\mu\text{m}$ war, wurde mit einer 2%igen Rohrzucker-
- 10 lösung angeteigt und die Paste auf ein Nickelnetz mit $0,52 \text{ mm}$ Maschenweite und $0,3 \text{ mm}$ Drahtdurchmesser aufgetragen. Das beschichtete Netz wurde durch langsames Aufheizen in einem Kammerofen unter Luftatmosphäre vorverfestigt und der Rohrzucker verkohlt. Danach wurde unter H_2 -Atmosphäre
- 15 75 Minuten bei ca. 1400°C gesintert und sodann im Laufe von 2 Stunden auf 600°C abgekühlt. Der flächenspezifische Widerstand der so hergestellten Zwischenwand beträgt bei 25°C ca. $300 \text{ m }\Omega \text{ cm}^2$, die hydrodynamische Durchlässigkeit $0,55 \text{ cm}^3 \text{ poise/bar cm}^2$. Die Oxidkeramik haftet gut auf dem
- 20 Trägernetz. Sie bröckelt bei mechanischer Beschädigung nicht ab. Die Zwischenwand ist kurzschlußsicher bei Anlegen einer Spannung von 100 Volt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Poröse, korrosionsstabile, elektrischen Strom nicht leitende Zwischenwände aus mit Oxidkeramik beschichteten Metallnetzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus Oxidkeramik Metallteilchen in Mengen von 15 - 75 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Oxidkeramik enthält.
5
2. Zwischenwände nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus Oxidkeramik einen mittleren Porendurchmesser von 5 bis 50 µm aufweist.
10
3. Zwischenwände nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidkeramik Mischoxide enthält, die bestehen aus Oxiden der Erdalkalimetalle und amphoterer Oxide der Metalle der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des periodischen Systems.
15
4. Zwischenwände nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischoxide aus Erdalkalititanat bestehen.
20
5. Zwischenwände nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteilchen aus Metallen der 4. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems bestehen.